

# PHOTOCATALYST HAVING VISIBLE LIGHT ACTIVITY AND USES THEREOF

**Patent number:** WO9823374

**Publication date:** 1998-06-04

**Inventor:** SUGIYAMA KAZUO (JP)

**Applicant:** ECODEVICE LAB CO LTD (JP); SUGIYAMA KAZUO (JP)

**Classification:**

- international: *B01J21/06; B01J27/22; B01J35/00; B01J37/34; B01J21/00; B01J27/20; B01J35/00; B01J37/00; (IPC-1-7): B01J35/02; B01J27/22; C01B31/30; C01B23/02*

- european: B01J21/06; B01J27/22; B01J35/00D; B01J35/00D6; B01J37/34D

**Application number:** WO1997JP04191 19971118

**Priority number(s):** JP19960313598 19961125; JP19970036300 19970220; JP19970149538 19970606

**Also published as:**

EP0997191 (A1)  
US6306343 (B1)  
EP0997191 (A4)

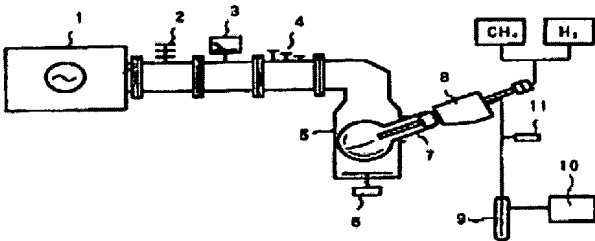
### Cited documents:

JP8134630  
JP8332378  
JP8208211

**Report a data error here**

## Abstract of WO9823374

A photocatalyst having a visible light activity, comprising TiO<sub>2</sub> and TiC supported on part of the surface thereof, and obtained by subjecting TiO<sub>2</sub> to CVD using a mixture of methane and hydrogen in a plasma; and a process for photodecomposing a substance which comprises contacting the substance, e.g. formaldehyde, with the photocatalyst irradiated with a light containing visible rays of light. The photocatalyst can utilize visible rays of light for making organic compounds including formaldehyde harmless. A method for making an organic compound, e.g. formaldehyde, harmless. A method for removing an organic substance, e.g. tar, by photodecomposition.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Best Available Copy**

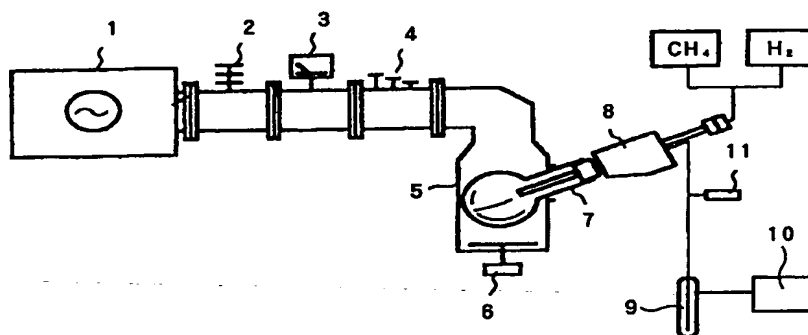
<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B01J 35/02, 27/22, C01B 31/30, 23/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/23374</b>  <b>(43) 国際公開日</b> <b>1998年6月4日 (04.06.98)</b>
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/04191 <b>(22) 国際出願日</b> 1997年11月18日 (18.11.97) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/313598 1996年11月25日 (25.11.96) JP 特願平9/36300 1997年2月20日 (20.02.97) JP 特願平9/149538 1997年6月6日 (06.06.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 有限会社 環境デバイス研究所 (ECODEVICE LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP] 〒358 埼玉県入間市小谷田3丁目7番4号 Saitama, (JP) <b>(71) 出願人 ; および</b> <b>(72) 発明者</b> 杉山和夫 (SUGIYAMA, Kazuo) [JP/JP] 〒178 東京都練馬区大泉町5-8-2 Tokyo, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 塩澤寿夫, 外 (SHIOZAWA, Hisao et al.) 〒103 東京都中央区八重洲1丁目8番12号 藤和八重洲一丁目ビル7階 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AU, CA, CN, JP, KR, NO, NZ, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書

**(54) Title: PHOTOCATALYST HAVING VISIBLE LIGHT ACTIVITY AND USES THEREOF**

**(54) 発明の名称** 可視光活性を有する光触媒及びその利用

**(57) Abstract**

A photocatalyst having a visible light activity, comprising  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiC}$  supported on part of the surface thereof, and obtained by subjecting  $\text{TiO}_2$  to CVD using a mixture of methane and hydrogen in a plasma; and a process for photodecomposing a substance which comprises contacting the substance, e.g. formaldehyde, with the photocatalyst irradiated with a light containing visible rays of light. The photocatalyst can utilize visible rays of light for making organic compounds including formaldehyde harmless. A method for making an organic compound, e.g. formaldehyde, harmless. A method for removing an organic substance, e.g. tar, by photodecomposition.



TiO<sub>2</sub> の表面の一部にTiC を担持した可視光活性を有する光触媒。プラズマ中、メタンと水素の混合ガスでTiO<sub>2</sub>をCVD処理することにより得られる。可視光線を含む光を照射した上記触媒に、ホルムアルデヒドのような被分解物を接触させる物質の光分解方法。本発明によれば、可視光線も利用可能なホルムアルデヒド等の有機化合物を無害化できる光触媒、この光触媒を用いたホルムアルデヒド等の有機化合物を無害化方法、及びタール等の有機物の光分解除去方法が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SS	ス威士ランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	DG	ドミニカ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BB	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	US	米国
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	WU	ウイグル
CF	コンゴ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KR	韓国	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	韓国	RU	ロシア		
CC	キプロス	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
CY	キプロス	LR	リベリア	SI	スロベニア		
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						
EE	エストニア						

## 明細書

## 可視光活性を有する光触媒及びその利用

## 技術分野

本発明は、可視光活性を有する光触媒及びこの触媒を用いた可視光線を含む光を用いる光分解方法に関する。

## 背景技術

光触媒を用いて脱臭や殺菌を行うことは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO 94/11092号には室内照明下における光触媒による空気処理方法が開示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた院内感染の防止方法が開示されている。いずれの場合も、酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いるものであり、励起光として400nm以下の紫外線が必要である。

ところが、励起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。

ところで、化学工業の著しい発展により、生活環境には、種々の化学物質が氾濫し、生活空間にこれらの化学物質が微量存在することで、目に見えないところで、人体に対して悪影響を及ぼしている。例えば、ホルムアルデヒドは、殺菌剤や防虫剤として利用され、例えば、壁紙用の接着剤や家具、あるいは衣料品等に使用されている。機密性の高い生活環境においては、例えば、壁紙等から揮発するホルムアルデヒドが人体、特に乳幼児に悪影響を及ぼす恐れがある。

生活環境中に微量存在するホルムアルデヒド等の有機化合物を除去するには、例えば、吸着剤等を用いることが考えられる。しかし、寿命や吸着能力を考慮すると吸着剤の使用は十分とは言えない。

そこで、生活環境中に微量存在するホルムアルデヒド等をより有効に除去し得る新たな技術の提供が期待されている。

さらに、例えば、タバコから生じるタールは、例えば、壁、電灯、窓ガラス等に付着し、これらの外観を悪化させる。このようなタール等は、従来は洗浄等することにより除去されている。しかし、その手間は計り知れない。そこで、壁、電灯、窓ガラス等に付着したタール等を容易に除去し得る新たな技術の提供が期待されている。

そこで本発明の第1の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することにある。

さらに本発明の第2の目的は、ホルムアルデヒド等の有機化合物を無害化できる光触媒とそのような光触媒を用いたホルムアルデヒド等の有機化合物を無害化方法を提供することにある。

さらに本発明の第3の目的は、上記光触媒を利用してタール等の有機物を含む種々の物質を光分解して除去する方法を提供することにある。

#### 発明の要約

本発明は、 $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したことを特徴とする可視光活性を有する光触媒に関する。

本発明の光触媒は、プラズマ中、炭化水素と還元剤の混合ガスでCVD処理した $\text{TiO}_2$ からなることを特徴とする可視光活性を有するものである。

さらに本発明は、基体上に上記本発明の触媒を担持したことを特徴とする光触媒ユニットに関する。

加えて、本発明は、 $\text{TiO}_2$ 粉末または基体に固定化した $\text{TiO}_2$ をプラズマ化した炭化水素と還元剤の混合ガスで処理することを特徴とする $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したことを特徴とする上記本発明の可視光励起型光触媒の製造方法に関する。

また、本発明は、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒また

は光触媒ユニットの触媒層に被分解物を接触させることを特徴とする物質の分解方法に関する。

さらに、本発明は、少なくとも可視光線を含む光を照射した本発明の光触媒又は光触媒ユニットの触媒層にホルムアルデヒドを接触させることを特徴とするホルムアルデヒドの分解方法に関する。

加えて本発明は、本発明の光触媒ユニットを含む装置であって、前記装置が、水清浄装置、空気清浄装置、殺菌装置、脱臭装置、照明装置、光電池、及び水の光分解装置からなる群から選ばれることを特徴とする装置に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明で使用するマイクロ波プラズマ加熱装置の概略説明図である。

図2は、本発明で使用する高周波プラズマ加熱装置の概略説明図である。

図3は、本発明の光触媒におけるチタニアと炭化チタンのXPSスペクトルである。

図4は、チタニア、水素還元チタニア、及び本発明の光触媒におけるラマン吸収スペクトルである。

図5は、実施例6における光照射時間とホルムアルデヒド濃度との関係を示す図である。

図6は、実施例1.1における光照射時間とアセトアルデヒド濃度との関係を示す図である。

図7は、実施例1.3における光照射時間とアセトアルデヒド濃度との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための態様

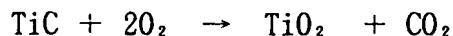
本発明の可視光活性を有する光触媒は、 $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したものであり、例えば、プラズマ中、炭化水素と還元剤の混合ガスで $\text{TiO}_2$ をCVD処理することにより得られる。 $\text{TiO}_2$ 表面へのTiCの担持量は、得られる

光触媒の活性を考慮すると、X線光電子分光法により得られる結合エネルギースペクトルにおいて、 $\text{TiO}_2$ に帰属される $\text{Ti}2p_{3/2}$ の束縛エネルギーである458.5 eVにおけるピーク高とTiCに帰属される455 eVにおけるピーク高の比が100:1～50の範囲であることが可視光活性を有するという観点から適当である。さらにTiCの担持量は、458.5 eVのピーク高と455 eVのピーク高の比が100:1～20の範囲であることが好ましい。尚、TiCの担持量と可視光活性及び紫外光活性とは相関関係があり、所望の物性に依じてTiCの担持量を変化させることが好ましい。

また、本発明の可視光活性を有する光触媒は、 $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したものであり、Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属されるラマン吸収を0～1000 $\text{cm}^{-1}$ に有するか、または実質的に有さず、かつ3000～3500 $\text{cm}^{-1}$ にTiCに帰属されるラマン吸収を有する。但し、Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される0～1000 $\text{cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収を有する場合、その強度は、前記CVD処理前の $\text{TiO}_2$ に比べて弱いことが特徴である。例えば、このTi-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される0～1000 $\text{cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収強度は、CVD処理前の $\text{TiO}_2$ の強度の1/5以下である。さらに、本発明の光触媒では、上記Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される0～1000 $\text{cm}^{-1}$ にラマン吸収が存在する場合、その強度は経時的に安定であり、また、吸収を有さない場合、Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に起因するラマン吸収が時間の経過とともに生じて、処理前の $\text{TiO}_2$ と同レベルになることはない。ここで経時的に安定であるとは、空気中に放置しても、少なくとも1ヵ月は上記ラマン吸収強度に実質的な変化がないことを意味する。

本発明の光触媒は、好ましくは、Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される0～1000 $\text{cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収強度が経時的に安定であり、かつCVD処理前の $\text{TiO}_2$ の強度の1/5以下であり、X線光電子分光法により得られる $\text{Ti}2p_{3/2}$ の束縛エネルギーである458.5 eVにおけるピーク高とTiCに帰属される455 eVにおけるピーク高の比が100:1～50の範囲である物質である。

また、本発明の光触媒の別の側面は、示差熱分析（D T A）において、少なくとも 7 0 0 °C を超える温度域で、TiC の TiO<sub>2</sub> への反応に起因する発熱が観測されることである。TiC は、空气中で加熱すると下記の反応式に従い TiO<sub>2</sub> に変化する。



上記反応の熱的挙動は、分析対象である試料の粒子径や表面状態等や示差熱分析（D T A）の昇温速度等により変化するが、一般に、約 3 0 0 °C から開始し、5 0 0 °C 前後の温度から進行が顕著になり、1 0 0 0 °C 前後の温度域まで進行する。TiC の試薬を示差熱分析（D T A）すると、5 0 0 °C 付近に発熱ピークがあり、さらに 7 0 0 °C を超える領域において発熱を示す。特に 7 0 0 °C を超える領域における発熱が際立って大きい。一方、本発明の光触媒を示差熱分析（D T A）すると、試料中に占める TiC 量が比較的少ないため（大部分は TiO<sub>2</sub> である）、分析の感度が低い場合には、5 0 0 °C における発熱はほとんど観測されない。しかし、7 0 0 °C を超える領域における発熱が観測される。

また、本発明の光触媒の別の側面は、熱重量分析（T G A）において、少なくとも 5 0 0 °C を超える温度域で、TiC の TiO<sub>2</sub> への反応に起因する重量増加が観測されることである。TiC の試薬を熱重量分析（T G A）すると、上記反応にともない 3 0 0 °C 前後の温度から重量増加が開始し、5 0 0 °C 前後の温度から重量増加が顕著に観測される。特に 7 0 0 °C を超える領域において、急速に反応が進行することから、重量も大幅に増加する。一方、本発明の光触媒を熱重量分析（T G A）すると、試料中に占める TiC 量が比較的少ないため、重量の増加は僅かであり、感度が低い場合には、ほとんど無視できる程度の重量増加しか観測されない。しかし、感度が高い場合には、重量増加が観測される。また、この重量増加量から、TiO<sub>2</sub> の表面に担持された TiC をある程度定量することも可能である。さらに、前述のように、TiC の担持量と可視光活性及び紫外光活性とには相関関係があり、所望の物性に応じて TiC の担持量を変化させることが好ましいことから



、熱重量分析（TGA）の結果に基づいてTiCの担持量の調整をすることもできる。

本発明の光触媒は、より具体的には、TiO<sub>2</sub>粉体または基体に固定化したTiO<sub>2</sub>を収容した容器を大気圧下または減圧下、プラズマ化したメタン等の炭化水素と水素等の還元剤との混合ガスを供給するか、または上記容器中で前記混合ガスをプラズマ化する。プラズマ化には、例えば、高周波プラズマ、またはマイクロ波プラズマを用いるか、またはこれらのプラズマを併用することもできる。

TiO<sub>2</sub>が粉末の場合には前記容器を回転させてTiO<sub>2</sub>粉体を攪拌しながら処理することもできる。より具体的には、TiO<sub>2</sub>粉体に電磁波を照射してプラズマを発生させ、該プラズマにより供給したメタンを分解して得られる炭素とTiO<sub>2</sub>粉体中の格子状酸素とを置換して粉体粒子表面に炭化物を付着させる。これにより、TiO<sub>2</sub>の表面の少なくとも一部にTiCを担持した本発明の光触媒が得られる。TiO<sub>2</sub>粉体の攪拌は、個々の粉体粒子にプラズマが均等に照射され、均一な炭化物のコーティングが施されるような条件で行うことが適当である。反応の規模や粉体の粒子径等にもよるが、TiO<sub>2</sub>粉体を収容した容器を、例えば、毎分10～200回の速度で回転させることで、粉体粒子にプラズマが均等に照射され、均一な炭化物のコーティングを施すことができる。

また、基体に固定化したTiO<sub>2</sub>を処理する場合、基体のTiO<sub>2</sub>が均一に処理されるように、基体を移動しながら処理することもできる。

また、CVD処理のための真空度は、プラズマの種類により異なるが、プラズマの発生の容易さとTiCの生成速度等を考慮して、例えば、0.01～100トールの範囲、好ましくは0.1～10トールの範囲であることが適当である。

照射する電磁波の周波数は、使用する炭化水素の種類等や担持されるTiCの物性等を考慮して適宜決定でき、例えば、1MHz～10GHzの範囲とすることができる。炭化水素としてメタンも用いる場合、メタンを効率よく分解させてTiCのコーティングを得るという観点からは、電磁波の周波数を10MHz～4GHzの範囲とすることが適当であり、特に、電磁波としてマイクロ波や高周波を

用いることが好ましい。

さらに電磁波の出力とTiCの担持量及びTiO<sub>2</sub>の物性に一定の関係があり、電磁波の出力が大き過ぎると原料としてアナターゼ型TiO<sub>2</sub>を用いても、十分量のTiC担持量が得られない比較的短時間の内にルチル型に転移する傾向がある。そのため、TiO<sub>2</sub>がアナターゼ型を維持しつつ適当量のTiCを担持できるように電磁波の出力を調整することが好ましい。

原料として使用するTiO<sub>2</sub>は例えば、アナターゼ型、ルチル型等であることができるが、太陽光エネルギー利用という観点から、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>であることが適当である。また、TiO<sub>2</sub>粉体の粒子径は、表面積が高く、高い光触媒活性が得られるという観点からは、微粒子であることが好ましいが、ハンドリングの容易さも考慮すると、例えば、0.1～200 μmの範囲であることが適当である。また、TiO<sub>2</sub>は2価以上のイオン、例えば、バナジウム、クロム、タングステン、ニオブ、亜鉛、ジルコニア、鉄、タンタル、スズ等をドーブしたものであることが、より高い光活性を有するという観点から好ましい。

本発明においてTiO<sub>2</sub>粉体の処理には、例えば、図1に示す設備構成の電磁波プラズマ加熱装置が使用される。電磁波発振器1から発振された電磁波は、アイソレータ2を経て送り出され、パワーモニター3で出力が測定される。次いで、スリースタブチューナ4を経て反応室5に送り込まれる。

反応室5の下部には、プランジャー6が設けられている。プランジャー6の上方に、処理される粉体を収容した石英製反応管7が配置されている。石英製反応管7は、スターラ8によって回転可能になっている。石英製反応管7の内部は、トラップ9を介して接続された真空ポンプによって真空引きされ、真空ゲージ11によって内圧が測定される。

適宜の混合ガス給気管が石英製反応管7に接続されており、この給気管を介しメタンと水素の混合ガスが石英製反応管7の内部に送り込まれる。混合ガスとしては、例えば、水素に対して0.1～10体積%、好ましくは0.5～9体積%、より好ましくは1～8体積%のメタンを混合したものが適当である。メタンは、

分解によってTiC となるものであり、0.1 体積％に達しないと有効なTiC コーティングが得られない。一方、10 体積％を超える配合比率では、その分だけ水素分圧が不足し、雰囲気に含まれている酸素や水分の悪影響が現れ易い。また、混合ガスのメタン濃度はTiC の担持量のコントロールする一つのファクターになる。

電磁波発振器 1 では、周波数 1 MHz ～ 10 GHz の電磁波を発生させる。この電磁波を石英製反応管 7 に収容されているTiO<sub>2</sub>粉体に照射すると、粉体粒子が内部から加熱され、粒子の表面が活性化される。また、石英製反応管 7 の内部雰囲気に含まれているメタンが分解し、活性度の高い炭素が生成する。この炭素がTiO<sub>2</sub>粉体粒子の格子酸素と置換してTiC を形成する。

本発明の光触媒は、無機物、有機物、細菌、微生物等のあらゆるものを可視光線を含む光を利用して光分解することができる。

本発明の光触媒は、例えば、基体上に担持した光触媒ユニットととして利用できる。基体は、例えば、板状物品、繊維、粒子であることができ、透明、半透明または不透明であることができる。上記基板は、光触媒の使用の形態により、種々の材質や形状を選択することができ、例えば、樹脂製、金属製、セラミックス製あるいはガラス製等の基板上に光触媒層を形成したユニットは、例えば、窓ガラスや蛍光灯に付着させることで、太陽光や蛍光灯の光りを利用して光触媒として機能することができる。また、基板が壁材、屋根材や床材である場合、これらの部材に光触媒機能を付与することもできる。

基板上への光触媒層の形成は、前記方法で製造した光触媒を常法によりコーティングすることで行うことができる。例えば、光触媒を必要により適当な溶剤（例えばメタノール等）及び／又はバインダーとともにコーティングし、次いで加熱乾燥あるいは加熱処理する（バインダーや溶剤使用時にはバインダーや溶剤を除去する）ことで、本発明の光触媒ユニットを製造することができる。或いは、基板上にTiO<sub>2</sub>層を形成し、得られたTiO<sub>2</sub>層を有する基板表面を前記メタンと水素等の混合ガスを用いるプラズマCVD法で処理してTiO<sub>2</sub>層の少なくとも一部にTi

C を担持させることで、基板上への光触媒層の形成を行うこともできる。

また、本発明において基体に固定化したTiO<sub>2</sub>を処理する場合、例えば、図2に示す設備構成の高周波プラズマ装置を使用することができる。

反応室21内には、基板ホルダ24、基板ホルダ24を加熱するためのヒーター22、及びRF電極26が備えられている。反応室21には、真空計23が設置され、さらに、混合ガスを供給するためのガス導入系30、反応室21内を排気するための2つの排気系28及び29が接続されている。さらに、RF電極26にはRF電源27が接続されている。

反応室21内を適当な真空度に排気し、次いでガス導入系30から適宜の混合ガスを導入するとともに、RF電源27から電圧を印加することで基板ホルダ24とRF電極26との間にプラズマ25が発生する。プラズマ25により基板ホルダ24上の基板がプラズマ処理される。

上記本発明の光触媒または光触媒ユニットに少なくとも可視光線を含む光を照射し、この光触媒または光触媒ユニットに被分解物を接触させることで、被分解物を分解することができる。照射する光は、可視光線を含むものであり、例えば、可視光線以外に紫外線を含んでいても支障はない。但し、本発明の光触媒は、可視光線のみでも、光触媒作用を発揮する。さらに、光照射に加えて、本発明の触媒又は本発明の光触媒ユニットの触媒層を加熱することで、触媒機能を向上させることもできる。加熱温度は、例えば、30～80℃程度の範囲とすることができる。

本発明の光触媒及び光触媒ユニットは、特に、ホルムアルデヒド等の有機化合物の酸化・分解用として最適である。

本発明は、本発明の触媒又は本発明の光触媒を用いた光触媒ユニットの触媒層に可視光線を含む光を照射しつつホルムアルデヒドを接触させることを含むホルムアルデヒドの分解方法を包含する。照射する光は、可視光線を含むものであり、例えば、可視光線以外に紫外線を含んでいても支障はない。但し、本発明の光触媒は、可視光線のみでも、光触媒作用を発揮する。さらに、光照射に加えて、

本発明の触媒又は本発明の光触媒ユニットの触媒層を加熱することで、ホルムアルデヒドの光分解触媒機能を向上させることもできる。加熱温度は、例えば、30～80℃程度の範囲とすることができる。

本発明は、上記本発明の光触媒ユニットを含む装置を包含する。光触媒ユニットを含む装置としては、例えば、水清浄装置、空気清浄装置、殺菌装置、脱臭装置、照明装置、光電池、水の光分解装置等を開けることができる。これらの装置は、従来の光触媒ユニットを含む装置としては、公知であり、それら公知の装置において、本発明の光触媒ユニットを用いることで、本発明の装置を構成することができる。

## 実施例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

### 実施例 1

20～80メッシュのアナターゼ型チタニア粉末2gを容量200mlの石英製反応管7に収容した。真空ポンプで系内を排気した後、400Wで電磁波（2.45GHz）を照射しながらテスラーコイルによってプラズマを発生させた。そして、所定の混合比になるようにマスフローメータで流量を30ml/分に調整したCH<sub>4</sub> 1%－H<sub>2</sub> 混合ガスを1トールの圧力となるように導入し、石英反応管7を70rpmで回転させながら1時間処理した。なお、発生したプラズマの発光スペクトルは、活性度の高い分解生成物－CHが生成していること示した。処理後、表面のみが灰色になった粉体を得られた。尚、原料のアナターゼ型チタニア粉末にクロムとバナジウムがドーピングされていることを蛍光X線により確認した。

プラズマ処理した試料及び未処理の試料のX線光電子分光法（XPS）により得られる結合エネルギーのスペクトルを図3に示す。使用したX線光電子分光器は、アルバックファイModel558up（X線光源 MgK $\alpha$ 、入射角30°）である。この結果、プラズマ処理により、チタニアに加えてチタニア表面に炭化チタンが形成

されていることが確認された。さらに、上記スペクトルにおけるTi2p3/2 の束縛エネルギーである458.5 eVにおけるピーク高を100としたときのTiCに帰属される455 eVのピーク高が25であるTiC 担持量を示した。

プラズマ処理した試料及び未処理の試料、さらに参考のため水素還元処理 ( $\text{H}_2$  30ml/min, 400°C, 1時間) した試料のラマン分光法により得られるスペクトルを図4に示す。使用したラマン分光器は、パーキン・エルマー社製システム2000 N I R - F T ラマンである。その結果、未処理の試料では、0 ~ 1000  $\text{cm}^{-1}$  に Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属されるラマン吸収が観測されたのに対して、水素還元処理した試料及びプラズマ処理した試料では、同吸収は大幅に低下した。さらに、0 ~ 1000  $\text{cm}^{-1}$  に Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属されるラマン吸収は、プラズマ処理した試料では、経時的に安定（空気中で6ヵ月保存後も変化なし）であったのに対して、水素還元処理した試料では、経時的に急速に変化して元のピークに戻る傾向があり、空気中に1日放置すると未処理の試料の約50%の戻った。また、プラズマ処理した試料では3000~3500  $\text{cm}^{-1}$  にラマン吸収が観測されたのに対して、水素還元処理した試料では同吸収は観測されなかった。

#### 実施例2~4

電磁波を200W（実施例2）、300W（実施例3）、500W（実施例4）に変えた以外は実施例1と同様にしてアナターゼ型チタニア粉末をプラズマ処理して、表面のみが灰色になった粉体を得た。

さらに、XPSスペクトルから得られるTiCの担持量を以下の表に示す。

表 1

実施例	電磁波出力	458.5eV ピーク高	455eV ピーク高TiC 担持量
2	200W	100	4.0
3	300W	100	12
1	400W	100	25
4	500W	100	37

実施例 1～4 で得られた粉体を DTA-TGA 分析に付した。示差熱分析 (DTA) での 700℃ を超える領域において発熱は、実施例 2 の試料では、僅かながら観測され、実施例 3、実施例 1 及び実施例 4 の順に、試料単位重量当たりの発熱ピークが大きくなっていった。また、熱重量分析 (TGA) での 500℃ を超える温度における重量増加は、実施例 2 の試料では極僅かであり、実施例 3、実施例 1 及び実施例 4 の順に、試料単位重量当たりの重量増加量は増加することが観測された。

#### 実施例 5 (光触媒ユニットの作製、その 1)

実施例 1 で得た光触媒をメタノールでペースト状とし、このペーストの光触媒 0.2 g に相当する量を 60 × 60 mm ガラス基板に均一に塗布し、電気炉中 300℃ で 1 時間焼成 (雰囲気: 空気) して、本発明の光触媒ユニットを得た。

#### 実施例 6 (ホルムアルデヒドの可視光による分解試験)

ガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) を用い、系内をファンにより拡散させ、実施例 5 で作製した光触媒ユニットの基板温度をヒーターにより 3

0℃一定にした。光源には紫外線がカットされているハロゲンランプ（東芝ライテック社製、ネロハロクールミニソフト）を用い、かつ熱線をカットするガラスフィルター（東芝ライテック社製、IRA-25S）を通して波長400～800nmの範囲の光を照射した。

系内を十分に排気した後、ホルムアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度（250ppm）の反応ガスとした。ホルムアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、メタナイザーに通してからガスクロマトグラフィー（FID）で分析した。光照射時間とホルムアルデヒド濃度との関係を図5に示す。図中、▲が本実施例の結果であり、ホルムアルデヒド濃度が光照射の時間の経過とともに減少し、ホルムアルデヒドが本発明の光触媒の作用により分解していることが分かる。

一方、■は基板に用いたガラス板に上記と同様にして光照射した場合の結果である。また●は、原料に用いた酸化チタンをそのまま（プラズマ処理することなく）実施例5と同様にしてガラス板に塗布し、電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）して活性化したものに上記と同様にして光照射した場合の結果である。いずれの場合もホルムアルデヒド濃度は光照射の時間の経過とともに減少しておらず、ホルムアルデヒドの分解が進行していないことが分かる。

#### 実施例7（光触媒ユニットの作製及びホルムアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例2～4で得た光触媒0.2gを60×60mmガラス基板に均一に塗布し、電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）して、本発明の光触媒ユニットを得た。この光触媒ユニットを用いて実施例6と同様にしてホルムアルデヒド分解試験を行った。その結果、ホルムアルデヒド速度には違いがあるものの実施例6と同様の結果が得られた。

#### 実施例8（たばこのタールの可視光による分解試験）

たばこを燃焼させて生じたタールを水に溶解し被分解物を作製した。

このタール水溶液1mlを、実施例5で作製した光触媒ユニットに塗布した。基板温度をヒーターにより30℃一定にし、光源には紫外線がカットされている



ハロゲンランプ（東芝ライテック社製、ネロハロクールミニソフト）を用い、かつ熱線をカットするガラスフィルター（東芝ライテック社製、IRA-25S）を通して波長400～800nmの範囲の光を照射した。

その結果、光照射前はタールによる褐色であった光触媒ユニットが1時間後には、ほぼ褐色が消えており、本発明の光触媒の作用によりタールが分解していることが分かる。

比較のため、原料に用いた酸化チタンをそのまま（プラズマ処理することなく）実施例5と同様にしてガラス板に塗布し、電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）して活性化したものに上記と同様にしてタール水溶液1mlを塗布し、次いで光照射した。その結果、光照射開始1時間後にも褐色は変わらず、タルの分解がほとんど進行していないことが分かる。

#### 実施例9（光触媒ユニットの作製及びタルの可視光による分解試験）

実施例2及び3で得た光触媒0.2gを60×60mmガラス基板に均一に塗布し、電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）して、本発明の光触媒ユニットを得た。この光触媒ユニットを用いて実施例6と同様にしてタルの分解試験を行った。その結果、実施例3の光触媒を用いた光触媒ユニットのタル分解がもっとも速かった。

#### 実施例10（光触媒ユニットの作製、その2）

実施例1で用いたと同様の20～80メッシュのアナターゼ型チタニア粉末2gをエタノールでペースト状とし、このペーストのチタニア0.2gに相当する量を60×60mmガラス基板に均一に塗布し、前処理として電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）した。

次いで図2に示す平行平板放電方式の高周波（RF）プラズマCVD装置の反応室の基板ホルダーにセットして反応室内を減圧した。基板距離を2cmとし、基板処理温度を300℃とし、ガス圧力が0.1トールとなるように1%メタンを含む水素を流量30ml/minで反応室内に供給した。処理時間を60分、90分及び120分とした3種類の試料を作製した。得られた光触媒ユニットは

、こげ茶色を呈し、実施例 1～4 と同様な X 線光電子分光法 (XPS) により得られる結合エネルギーのスペクトルとラマンスペクトルが観測された。

#### 実施例 11 (アセトアルデヒドの可視光による分解試験)

ガラス製ベルジャー型反応装置 (1.9 リットル) を用い、系内をファンにより拡散させ、実施例 10 で作製した光触媒ユニットの基板温度をヒーターにより 30℃ 一定にした。光源には中心波長 640 nm の白熱灯を用い、かつ熱線のカットするガラスフィルター (東芝ライテック社製、IRA-25S) を通して可視光線を含む光を照射した。

系内を十分に排気した後、アセトアルデヒドを反応器内に注入して、所定濃度 (1000ppm) の反応ガスとした。アセトアルデヒドが吸着平衡に達した後、光照射を開始した。反応ガスは、メタナイザーに通してからガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照射時間とホルムアルデヒド濃度との関係を図 6 に示す。図中、● (プラズマ処理時間 60 分)、▲ (プラズマ処理時間 90 分)、■ (プラズマ処理時間 120 分) が本実施例の結果であり、アセトアルデヒド濃度が光照射の時間の経過とともに減少し、アセトアルデヒドが本発明の光触媒の作用により分解していることが分かる。

一方、■ は基板に用いたガラス板に上記と同様にして光照射した場合のブランクの結果である。また○は、原料に用いた酸化チタンをそのまま (プラズマ処理することなく) 実施例 10 と同様にしてガラス板に塗布し、電気炉中 300℃ で 1 時間焼成 (雰囲気: 空気) して活性化したものに上記と同様にして光照射した場合の結果である。いずれの場合もアセトアルデヒド濃度は光照射の時間の経過とともにほとんど減少しておらず、アセトアルデヒドの分解が実質的に進行していないことが分かる。尚、ブランクによりアセトアルデヒド濃度が多少減少するのは、反応器の内壁等にアセトアルデヒドが吸着するためである。

#### 実施例 12 (光触媒ユニットの作製、その 3)

1% メタンを含む水素をメタンを含まない水素又は 10% メタンを含む水素に代え、処理時間を 60 分とした以外は実施例 10 と同様にして光触媒ユニットを

作製した。10%メタンを含む水素に代えて得た光触媒ユニットはこげ茶色を呈したが、メタンを含まない水素を用いて作製した光触媒ユニットは黒色を呈した。

### 実施例13（アセトアルデヒドの可視光による分解試験）

実施例11と同様にしてアセトアルデヒドの光分解反応を行った。光照射時間とホルムアルデヒド濃度との関係を図7に示す。図中、▲（1%メタンを含む水素）、■（10%メタンを含む水素）が本実施例の結果であり、アセトアルデヒド濃度が光照射の時間の経過とともに減少し、アセトアルデヒドが本発明の光触媒の作用により分解していることが分かる。

一方、■は基板に用いたガラス板に上記と同様にして光照射した場合のブランクの結果である。また○は、原料に用いた酸化チタンをそのまま（プラズマ処理することなく）実施例10と同様にしてガラス板に塗布し、電気炉中300℃で1時間焼成（雰囲気：空気）して活性化したものに上記と同様にして光照射した場合の結果である。●はメタンを含まない水素を用いた場合の結果である。いずれの場合もアセトアルデヒド濃度は光照射の時間の経過とともにほとんど減少しておらず、アセトアルデヒドの分解が実質的に進行していないことが分かる。

本発明によれば、可視光線も利用可能な新たな光触媒を提供することができる。さらに本発明によれば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、タール等の有機物を分解できる光触媒とそのような光触媒を用いたホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、タール等の有機物を分解する方法を提供することもできる。

## 請求の範囲

- (1)  $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したことを特徴とする可視光活性を有する光触媒。
- (2) TiCの担持量が、X線光電子分光法により得られる $\text{Ti}2p_{3/2}$ の束縛エネルギーである $458.5\text{ eV}$ におけるピーク高とTiCに帰属される $455\text{ eV}$ におけるピーク高の比が $100:1\sim50$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の光触媒。
- (3)  $458.5\text{ eV}$ におけるピーク高と $455\text{ eV}$ のピーク高の比が $100:1\sim20$ の範囲である請求項2記載の光触媒。
- (4) Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属されるラマン吸収を $0\sim1000\text{ cm}^{-1}$ に有するか、または実質的に有さず、かつ $3000\sim3500\text{ cm}^{-1}$ にTiCに帰属されるラマン吸収を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の光触媒。
- (5) Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される $0\sim1000\text{ cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収強度が $\text{TiO}_2$ に比べて弱い請求項4に記載の光触媒。
- (6) Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される $0\sim1000\text{ cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収強度が $\text{TiO}_2$ の強度の $1/5$ 以下である請求項4記載の光触媒。
- (7) Ti-O伸縮及びO-Ti-O変角振動に帰属される $0\sim1000\text{ cm}^{-1}$ に存在するラマン吸収強度が経時的に安定である請求項4～6のいずれか1項に記載の光触媒。
- (8) 示差熱分析(DTA)において、少なくとも $700^\circ\text{C}$ を超える温度域で、TiCの $\text{TiO}_2$ への反応に起因する発熱が観測されることを特徴とする請求項1記載の光触媒。
- (9) 熱重量分析(TGA)において、少なくとも $500^\circ\text{C}$ を超える温度域で、TiCの $\text{TiO}_2$ への反応に起因する重量増加が観測されることを特徴とする請求項1または8記載の光触媒。
- (10) プラズマ中、炭化水素と還元剤の混合ガスでCVD処理した $\text{TiO}_2$ からなることを特徴とする可視光活性を有する光触媒。
- (11) 炭化水素がメタンであり、還元剤が水素である請求項10に記載の光

触媒。

(12)  $\text{TiO}_2$ が主にアナターゼである請求項1～11のいずれか1項に記載の光触媒。

(13)  $\text{TiO}_2$ がチタン以外の元素をドーピングしたものである請求項1～12のいずれか1項に記載の光触媒。

(14) 紫外光活性も有する請求項1～13のいずれか1項に記載の光触媒。

(15) 基体上に請求項1～14のいずれか1項に記載の触媒を担持したことを特徴とする光触媒ユニット。

(16) 基体が板状物品、繊維、または粒子である請求項15に記載の光触媒ユニット。

(17) 基体が透明、半透明または不透明である請求項15または16に記載の光触媒ユニット。

(18)  $\text{TiO}_2$ 粉末または基体に固定化した $\text{TiO}_2$ をプラズマ化した炭化水素と還元剤の混合ガスで処理することを特徴とする $\text{TiO}_2$ の表面の少なくとも一部にTiCを担持したことを特徴とする請求項1～14に記載の可視光励起型光触媒の製造方法。

(19) 炭化水素がメタンであり、還元剤が水素である請求項18に記載の製造方法。

(20) 高周波プラズマ、マイクロ波プラズマ、またはその併用でプラズマ化する請求項19または20に記載の製造方法。

(21) 大気圧下または減圧下で行う請求項18～20のいずれか1項に記載の製造方法。

(22) 減圧が0.01～100torrの圧力である請求項21に記載の製造方法。

(23) 減圧が0.1～10torrの圧力である請求項21に記載の製造方法。

(24) 少なくとも可視光線を含む光を照射した請求項1～14のいずれか1項に記載の触媒または請求項15～17のいずれか1項に記載の光触媒ユニットの触媒層に被分解物を接触させることを特徴とする物質の分解方法。

(25) 被分解物が無機物、有機物、細菌または微生物である請求項23記載の方法。

(26) 少なくとも可視光線を含む光を照射した請求項1～14のいずれか1項に記載の触媒又は請求項15～17のいずれか1項に記載の光触媒ユニットの触媒層にホルムアルデヒドを接触させることを特徴とするホルムアルデヒドの分解方法。

(27) 光照射と並行して触媒又は担持触媒を加熱する請求項24～26のいずれか1項に記載の方法。

(28) 請求項15～17のいずれか1項に記載の光触媒ユニットを含む装置であって、前記装置が、水清浄装置、空気清浄装置、殺菌装置、脱臭装置、照明装置、光電池、及び水の光分解装置からなる群から選ばれることを特徴とする装置。

図 1

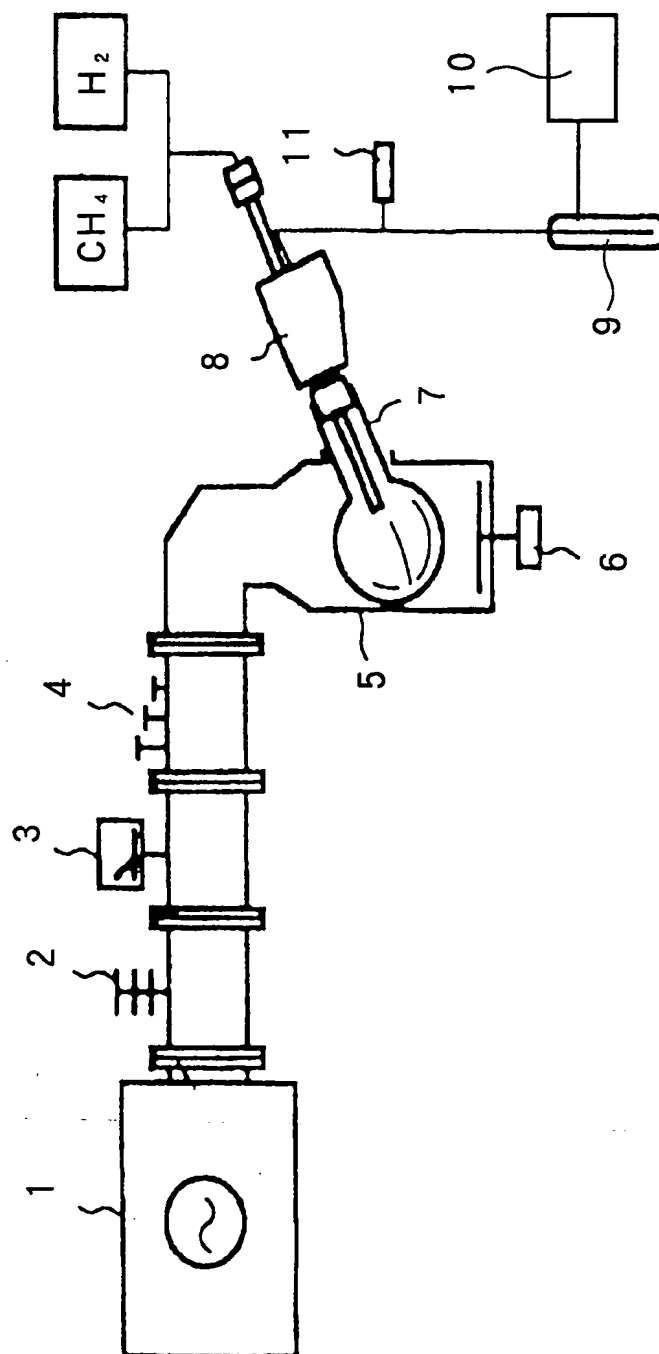


図 2

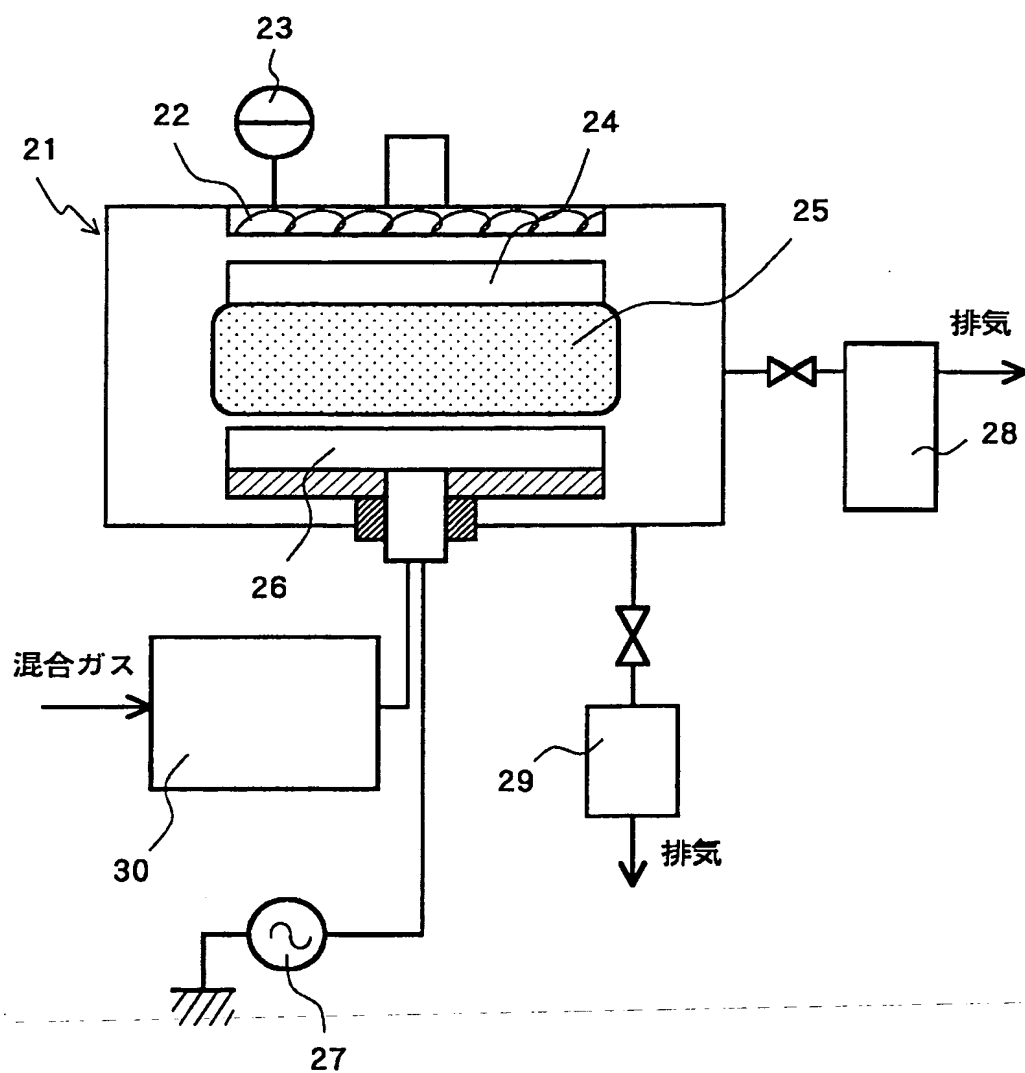
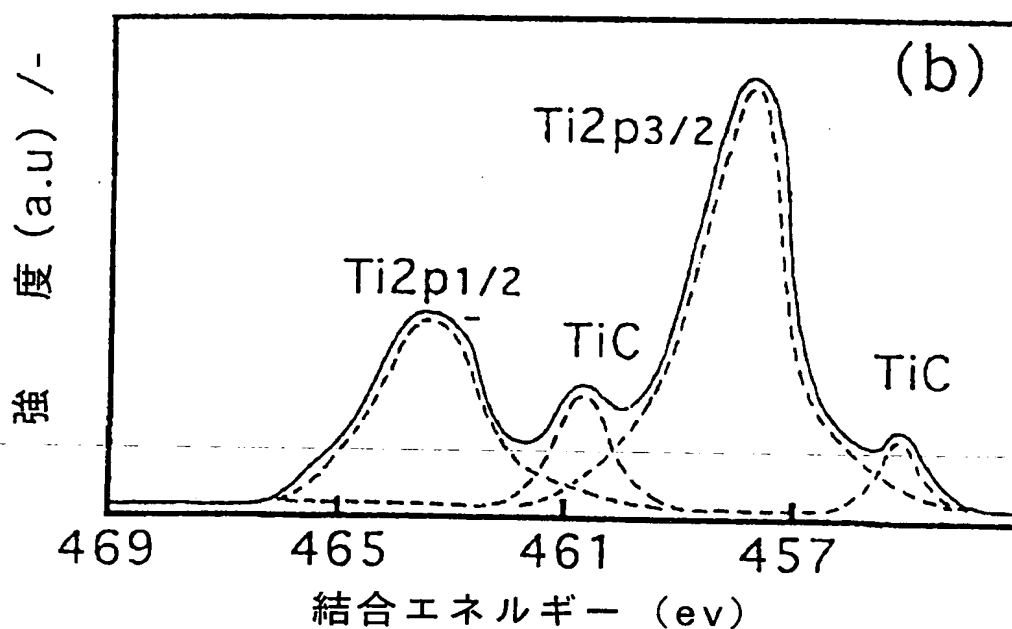
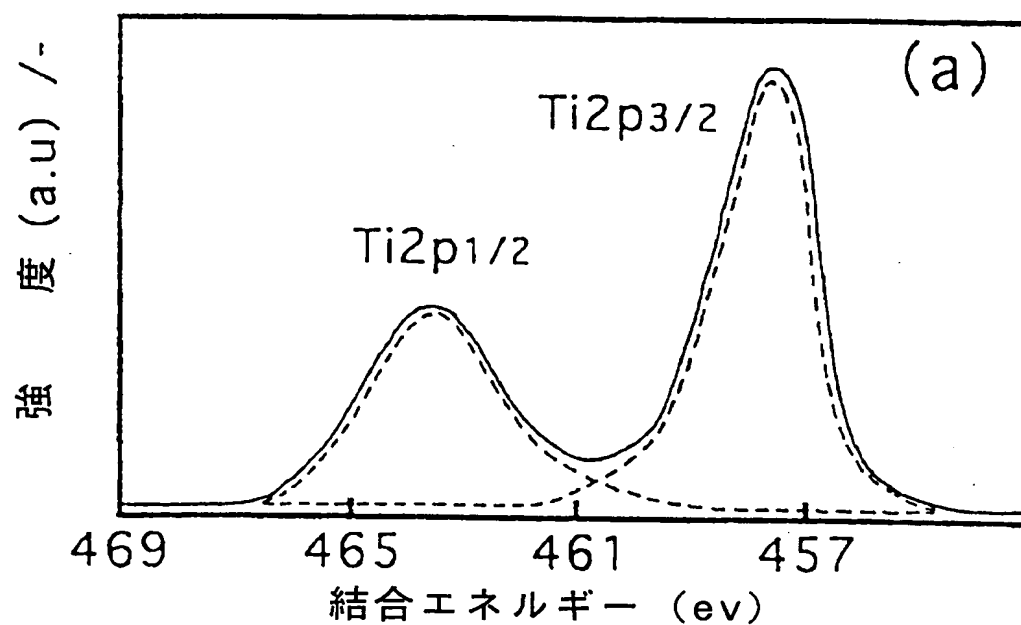




図 3



試料の XPS スペクトル

(a) 未処理

(b) プラズマ処理

図 4

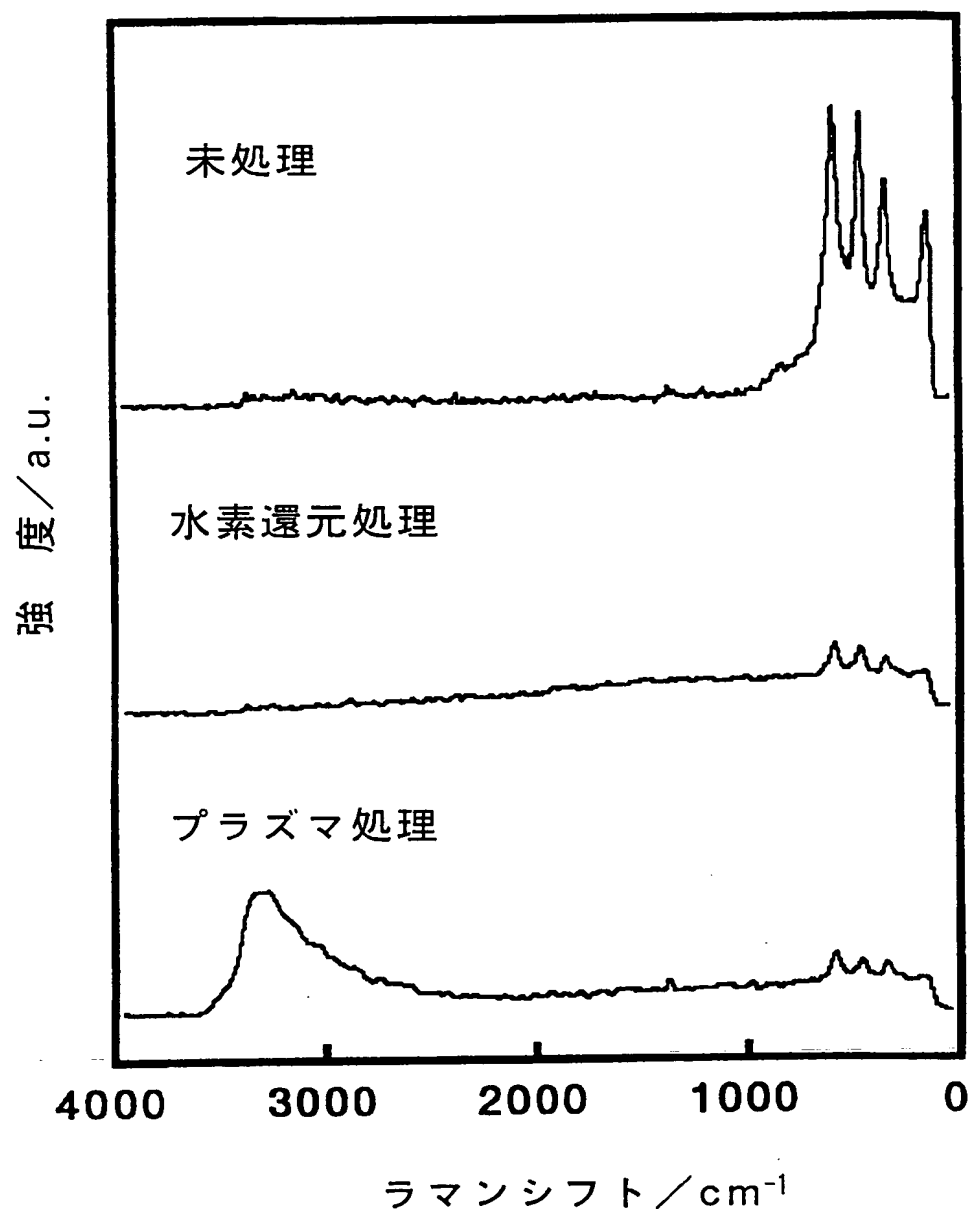
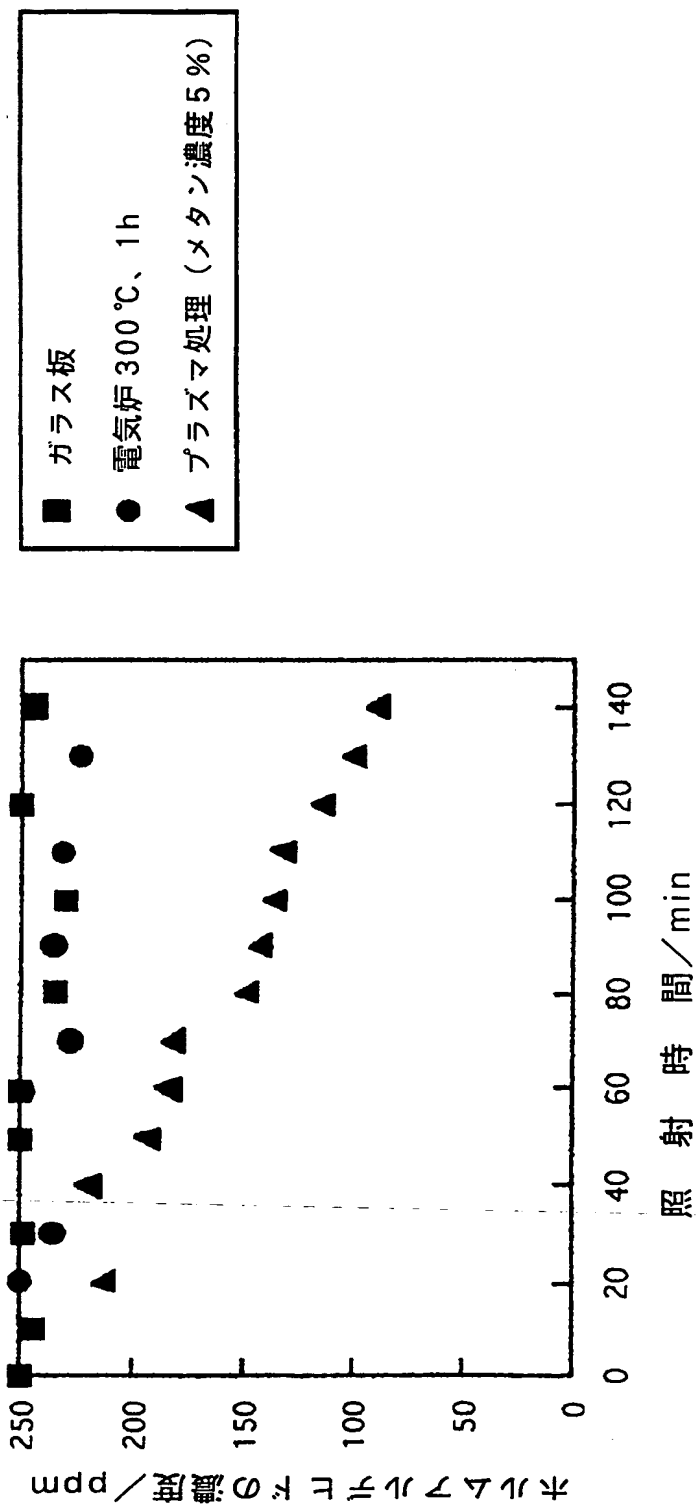


図 5



5/7

図 6

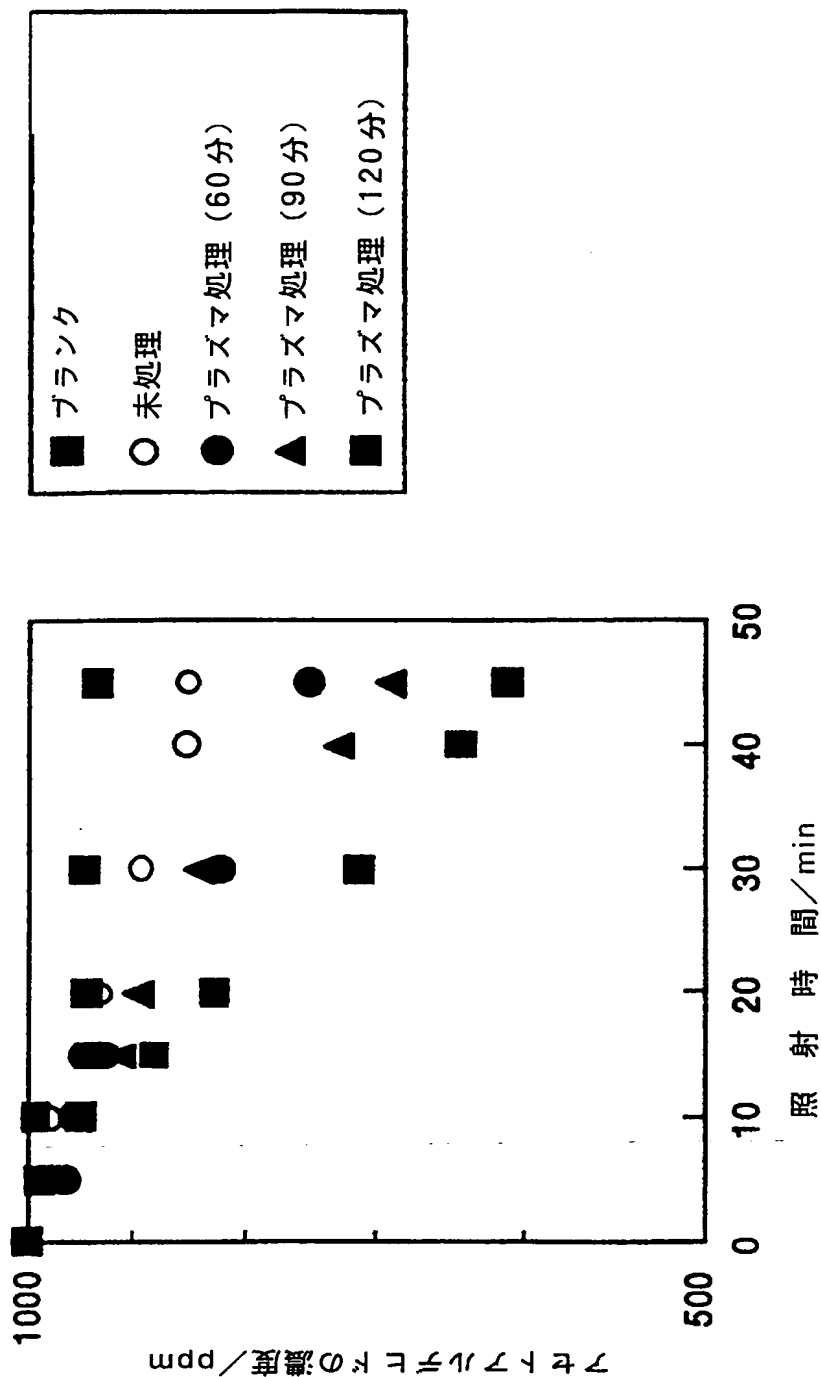
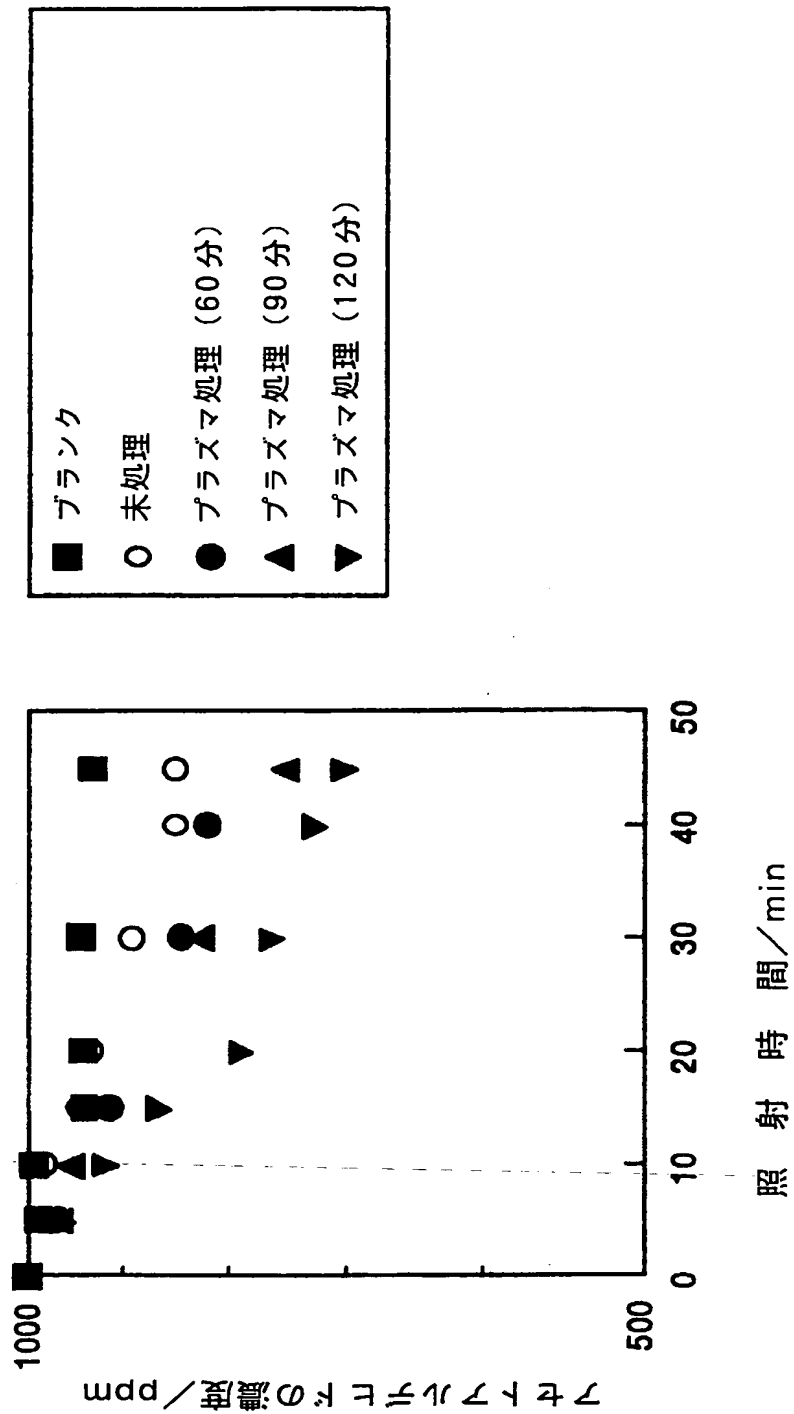


図 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04191

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01J35/02, B01J27/22, C01B31/30, C01B23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1998	1996 - 1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 8-134630, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology and another), May 28, 1996 (28. 05. 96), Claims; column 3, lines 33 to 42 (Family: none)	1, 15-17, 28 2-14, 18-27
PA	JP, 8-332378, A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), December 17, 1996 (17. 12. 96) (Family: none)	1 - 28
A	JP, 8-208211, A (Mitsubishi Chemical Corp.), August 13, 1996 (13. 08. 96) & EP, 725036, A	1 - 28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 5, 1998 (05. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 17, 1998 (17. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mifflin, P.C. <http://www.sughrue.com>

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup>. B01J35/02, B01J27/22, C01B31/30, C01B23/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>6</sup>. B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1997

日本国登録実用新案公報 1994-1998

日本国実用新案掲載公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 8-134630, A (工業技術院長外 1 名) 28. 5月 1996 (28. 05. 96) 特許 請求の範囲、第 3 欄第 33 行-42 行 (ファミリーなし)	1, 15-17, 28 2-14, 18-27
PA	JP, 8-332378, A (日本化学工業株式会社) 17. 12月. 1996 (17. 12. 9 6) (ファミリーなし)	1-28
A	JP, 8-208211, A (三菱化学株式会社) 13. 8月. 1996 (13. 08. 96) &EP, 725036, A	1-28

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 02. 98

国際調査報告の発送日

17.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

海老原えい子

印

4 D

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3422

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**